

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-161313

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
	5 0 1	5 0 1
7/004	5 0 3	7/004 5 0 3 A
7/033		7/033
7/38	5 1 1	7/38 5 1 1
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-320105

(22) 出願日 平成8年(1996)11月29日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 小太刀 明子

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

## (54) 【発明の名称】 レジスト材料及びレジストパターンの形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 A r F リソグラフィに要求される高感度 (5 m J / cm<sup>2</sup> 以下) を有しかつ安定したパターンニング特性を得ることのできる化学増幅型レジスト材料を提供することを目的とする。

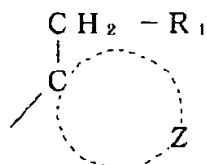
【解決手段】 脂環式炭化水素基を含有しかつその基の炭素原子に -CH<sub>2</sub>-R (式中、R は、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基である) が結合している部分を含む保護されたアルカリ可溶性基を有し、そしてそのアルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなるように、構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次式 (I) により表される脂環式炭化水素\*

\*素基含有部分:

【化 1】



… (I)

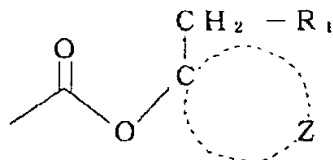
(上式において、R<sub>1</sub> は、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、そして Z は、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す) で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなることを特徴とする化学増幅型レジスト※

※材料。

10 【請求項 2】 前記アルカリ可溶性基が、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基及びフェノール基からなる群から選ばれた一員であることを特徴とする、請求項 1 に記載のレジスト材料。

【請求項 3】 前記保護されたアルカリ可溶性基が、次式 (II) により表されるカルボン酸基:

【化 2】



… (II)

(式中、R<sub>1</sub> 及び Z は、それぞれ、前記定義に同じである) であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のレジスト材料。

【請求項 4】 前記保護されたアルカリ可溶性基に含まれる脂環式炭化水素基が、複数個の環構造を有するかもしれない縮合環を有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【請求項 5】 前記脂環式炭化水素基が、下記の群:

- (1) アダマンタン及びその誘導体
  - (2) ノルボルナン及びその誘導体
  - (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
  - (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
  - (5) トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン及びその誘導体
  - (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体
  - (7) スピロ [4, 4] ノナン及びその誘導体
  - (8) スピロ [4, 5] デカン及びその誘導体
- から選ばれた 1 員であることを特徴とする、請求項 4 に記載のレジスト材料。

【請求項 6】 前記酸感応性化合物が、前記構造単位を

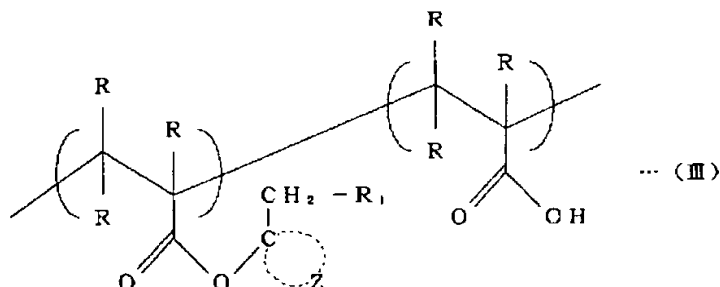
繰り返し単位として含む重合体又は共重合体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【請求項 7】 前記重合体又は共重合体の繰り返し単位が、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれる一員であることを特徴とする、請求項 6 に記載のレジスト材料。

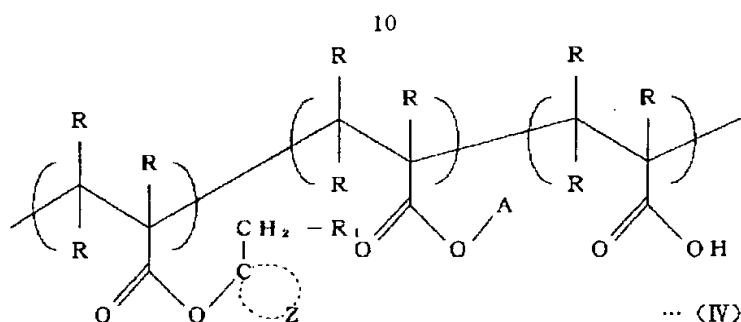
【請求項 8】 前記酸感応性化合物が、前記構造単位を繰り返し単位として含む共重合体であり、該共重合体の残りの繰り返し単位が、アルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位及び(又は)前記酸発生剤から生じる酸により脱離可能な追加の保護されたアルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項 6 に記載のレジスト材料。

【請求項 9】 前記共重合体が、次式 (III) 又は (I V) により表される構造単位:

【化 3】



## 【化4】



(上式において、Rは、同一もしくは異なっているいてもよく、水素、ハロゲン又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

Aは、酸により脱離可能な保護基を表し、そしてR<sub>1</sub>及びZは、それぞれ、前記定義に同じである)を含むことを特徴とする、請求項8に記載のレジスト材料。

【請求項10】 前記酸感応性化合物が非重合化合物であり、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体がこの化合物に併用されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜のポストバーク後、前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト材料に関し、さらに詳しく述べると、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を有する化学増幅型レジスト材料に関する。本発明は、また、かかる新規なレジスト材料を使用したレジストパターンの形成方法に関する。本発明によるレジスト材料は、特にArFリソグラフィに要求されている高感度と安定したパターンニング特性を奏することができるので、半導体集積回路等の半導体装置の製造に有利に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、また、これと

20 もに、集積回路の最小パターンはサブミクロン領域に及び、更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望のパターンの潜像を形成した後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。そして、このリソグラフィに使用する露光源として、g線(波長436nm)、i線(波長365nm)の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外光、電子線、X線などが光源として使用されるようになってい

30 る。特に最近では、エキシマレーザ(波長248nmのKrFレーザ、波長193nmのArFレーザ)が光源として注目されており、微細パターンの形成に有効であると期待されている。なお、本願明細書では、「放射線」なる語を用いた場合、これらのさまざまな光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外光、電子線(EB)、X線、各種レーザ光等を意味するものとする。

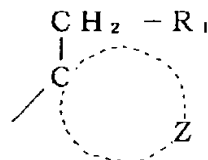
【0003】より短波長である遠紫外・真空紫外領域の露光光を用いてサブミクロンのパターンを形成するには、用いられるレジストが、露光光の波長において透明性に優れていることが必要であり、さらにまた、十分なドライエッチング耐性をもつことが求められている。このようなレジストとして、本発明者らは、例えば、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル又はα置換アクリル酸エステルの重合体又は共重合体からなることを特徴とする放射線感光材料を発明し、すでに特許出願した(特開平4-39665号公報を参照されたい)。

50 【0004】しかし、上記したようなレジストは、強い

疎水性のため、半導体装置の製造工程において一般的に用いられているアルカリ現像液を使用することができないという重要な問題をかかえていた。この問題は、レジストの構造中に含まれるアダマンタン骨格が、疎水性が強いので、アルカリ現像液へのレジストの溶解を妨げていることに由来すると理解される。本発明者らは、この問題を解決するために鋭意研究の結果、平成7年6月28日出願の特願平7-162287号に最初に添付された明細書に記載されるように、放射線感光材料を構成する重合体又は共重合体のエステル部にアダマンタン又はその誘導体からなる脂環式炭化水素基を含ませておき、しかし、後段の工程では、そのようなアルカリ現像液の使用を阻害している脂環式炭化水素基を脱離させることを特徴とするレジストパターン形成方法を見出した。実際、このパターン形成方法を使用すると、アルカリ現像が可能であるとともに、現像時、クラックの発生やパターンの剥離といった問題を軽減することができる。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らが先に発明した化学増幅型レジスト及びそれを用いたパターン形成方法は、各種の光源からの光、特に遠紫外・真空紫外領域の波長をもつエキシマ光に対して高い透明性を有するばかりでなく、優れたドライエッチング耐性も有する。さらに、このようなレジストで、標準アルカリ現像液の\*



【0010】（上式において、 $\text{R}_1$ は、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、そして $\text{Z}$ は、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す）で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性となしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなることを特徴とする化学増幅型レジスト材料を提供する。

【0011】本発明は、そのもう1つの面において、上記した式（I）により表される脂環式炭化水素基含有部分で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性となしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含む化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜のポストバーク後、前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とする

\*使用も可能になった。

【0006】しかし、このような化学増幅型レジストは、依然として感度の問題をかかえている。すなわち、エキシマレーザを光源として使用する場合に、特にArFリソグラフィを実施する場合に、レーザに使用するレンズ材料の耐久性の面から、高感度であること、換言すると、照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ が $5 \text{ mJ/cm}^2$ もしくはそれ以下であることが要求されているけれども、このような要件を満たすことのできる化学増幅型レジストはまだ提案されていない。

【0007】本発明の目的は、したがって、エキシマ光を含めた各種の放射線に対して高い透明性を有し、優れたドライエッチング耐性を有し、そして特に高い感度を有する化学増幅型レジストを提供することにある。本発明のもう1つの目的は、そのような化学増幅型レジストを使用した、改良されたレジストパターンの形成方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、1つの面において、次式（I）により表される脂環式炭化水素基含有部分：

#### 【0009】

#### 【化5】

…（I）

レジストパターンの形成方法を提供する。

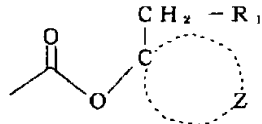
#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、上記したように、前式（I）により表される脂環式炭化水素基含有部分で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性となしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含む化学増幅型レジスト材料にある。

【0013】上式（I）において、 $\text{R}_1$ は、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であることが必須であり、もしも、それが水素原子であると、その他の特性においては満足し得る結果を得ることができるといものの、所期の高感度化を達成することができない。以下においてさらに明らかになるように、本発明は、特に脂環式炭化水素基含有部分のうちのこの $\text{R}_1$ 基の改善の結果として導かれたものである。なお、この $\text{R}_1$ 基は、必要に応じて、置換もしくは非置換のいずれであつてもよい。

【0014】本発明によるレジスト材料において、その

主たる1成分である酸感応性化合物の構造単位中に含まれるべきアルカリ可溶性基は、好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基又はフェノール基であり、さらに好ましくはカルボン酸基である。また、本発明のレジスト材料では、上記のようなアルカリ\*



【0016】(式中、R<sub>1</sub>及びZは、それぞれ、前記定義に同じである)である。また、前記アルカリ可溶性基中に含まれる脂環式炭化水素基は、化学の分野で公知のいろいろな基を包含し、また、それらの基は必要に応じて置換されていてもよいというものの、好ましくは、以下に詳しく説明するように、複数個の環構造を有するかもしくは縮合環を有している。前記脂環式炭化水素基は、特に好ましくは、アダマンタン又はその誘導体である。

【0017】本発明において用いられる、併用される酸発生剤から発生せしめられた酸に対して感応性を有する酸感応性化合物は、記載の条件を満たす限りにおいて、低分子量の化合物から高分子量の化合物まで、広範な化合物を包含し、また、これらの酸感応性化合物は、単独で使用してもよく、さもなければ、2種類もしくはそれ以上の化合物を混合して使用してもよい。かかる酸感応性化合物は、大きく分けて、前記構造単位を繰り返し単位として含む重合体又は共重合体、そして低分子量の非重合化合物である。かかる酸感応性化合物は、それが重合体又は共重合体の形をとる場合、低分子량から高分子量までの広い範囲の分子量を有することができ、また、好ましくは、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれる繰り返し単位を単独もしくは組み合わせで有している。また、前記酸感応性化合物が非重合化合物の形をとる場合には、所期のレジスト特性を得るため、その化合物と組み合わせで任意のアルカリ可溶性の重合体又は共重合体を使用することが必要である。

【0018】先に参照した特許出願において、本発明者らは、化学増幅型レジスト材料において、もしもその構造中に脂環式炭化水素基が含まれているとすると、その強い疎水性のため、そのレジスト材料を露光後にアルカリ水溶液で現像する段階で、露光部のアルカリ水溶液への溶解が抑止されるという知見を得たこと、そして、この知見に基づいて、レジスト構造中に含めるべき脱保護基(保護されたアルカリ可溶性基であって、酸によりレジスト構造から脱離可能な基)として、脂環式基を有するものを用いて、露光及びPEB(ポストバーク; Post Exposure Baking)により脱離させ、露光部より脂環式基を除去することが好ましいとい

\*可溶性基が脂環式炭化水素基含有部分によって保護されている。かかる保護されたアルカリ可溶性基は、好ましくは、次式(II)により表されるカルボン酸:

【0015】

【化6】

…(II)

うことを見出したこと、そしてさらに、容易に脱離反応を生ぜしめるため、上記したように、レジスト構造中に含まれる脱保護基の一部に、脂環式基を有しかつその環骨格を構成する炭素原子の1個が適当な低級アルキル基で置換された部分を導入することが有効であることを見出したこと、を明らかにした。しかし、この先の出願の段階では、問題の究明が依然として十分でなく、ARFリソグラフィにおいて要求される十分に高い感度を得ることが困難であった。

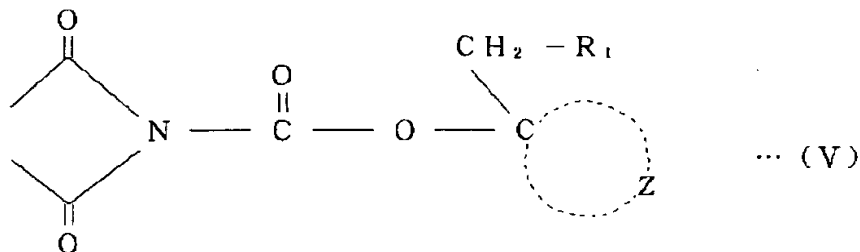
【0019】本発明者らは、この高感度化の問題を解決するため、一連の化学増幅型レジストについての研究をさらに進めていくなかで、前記したように、レジスト構造中に含まれる脱保護基の一部として-CH<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>(式中、R<sub>1</sub>はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基である)に限定することが高感度化に有効であることを見出し、本発明を完成したのである。

【0020】こうして、前式(I)により表される脂環式炭化水素基含有部分で保護されたアルカリ可溶性基を有するレジスト材料は、露光により発生したプロトン酸を触媒として脱離反応を生じ、カルボン酸あるいはその類似物を生成するとともに、露光部の脂環式基の部分が除去される。このため、レジスト材料の露光部では、脂環式基による溶解禁止効果がなくなり、アルカリ水溶液に容易に溶解可能となる。結果として、レジスト材料の現像がスムーズに進行し、所期の安定したパターンニング特性を得ることができる。ここまでは、先の出願と同じである。しかし、本発明では、脂環式炭化水素基含有部分から構成される保護基の一部に、特定の基であるところの-CH<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>を導入したので、今まで予想もし得なかったことであるが、感度の顕著な向上を図ることができるようになった。このため、最終的には、ARFリソグラフィに要求される高感度を達成することができる。

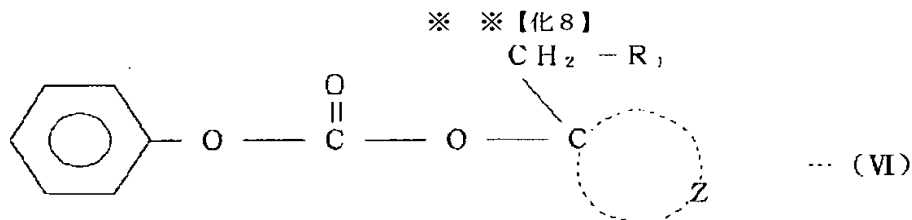
【0021】本発明による化学増幅型レジストは、上記した通り、保護されたアルカリ可溶性基が酸により脱離してアルカリ可溶性となる酸感応性化合物、好ましくは、重合体又は共重合体(ここで、「共重合体」とは、三成分もしくはそれよりも多成分の共重合体も含む)あるいは非重合化合物と、酸発生剤とを組み合わせで有する化学増幅型レジストである。以下、かかる化学増幅型レジストとその調製、そしてそれを用いたレジストパタ

ーの形成をそれらの好ましい態様を参照して詳細に説明する。なお、本発明は、以下に記載する態様にのみ限定されるものではないことを理解されたい。

【0022】本発明による化学増幅型レジストにおいて、その主たる1成分である酸感応性化合物の構造単位中に含まれる保護されたアルカリ可溶性基は、好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基\*



【0024】



【0025】(式中、R<sub>1</sub> 及び Z は、それぞれ、前記定義に同じである)。例えば、保護されたアルカリ可溶性基としてのカルボン酸基は、酸によりその保護基が脱離してカルボン酸を生じるユニットであり、例えば、t-ブチルエステル、t-アミルエステル、α, α-ジメチルベンジルエステル等の3級炭素エステル、テトラヒドロピラニルエステル等のアセタールからなるエステル、3-オキシシクロヘキシルエステル等のβ-オキシケトンからなるエステル、その他をあげることができる。

【0026】また、本発明の化学増幅型レジストにおいて用いられる酸感応性化合物は、好ましくは、トリアルキルカルビノールから形成されるエステル、アセタールから形成されるエステル、β-オキシケトンから形成されるエステル、α-オキシアルケンあるいはα-オキシシクロアルケンから形成されるエステル、その他をその構造単位中に含むことができる。

【0027】また、前記アルカリ可溶性基中に含まれる

\*及びフェノール基からなる群から選ばれる一員であり、さらに好ましくは、前式 (II) により表されるカルボン酸、次式 (V) により表されるイミド基、そして次式 (VI) により表されるフェノール基である。

【0023】

【化7】

脂環式炭化水素基は、化学増幅型レジストの分野で公知のいろいろな基を包含する。適当な脂環式炭化水素基は、その一例を示すと、次のような化合物を骨格とするものである。

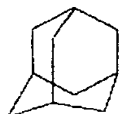
- (1) アダマンタン及びその誘導体
  - (2) ノルボルナン及びその誘導体
  - (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
  - (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
  - (5) トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン及びその誘導体
  - (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体
  - (7) スピロ [4, 4] ノナン及びその誘導体
  - (8) スピロ [4, 5] デカン及びその誘導体
- これらの化合物は、それぞれ、次のような構造式で表される：

【0028】

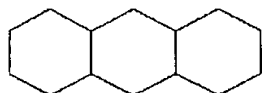
【化9】

11

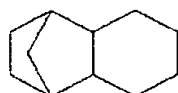
(1)



(3)



(5)



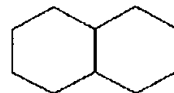
(7)



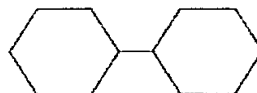
(2)



(4)



(6)



(8)



12

【0029】本発明の実施に当たって、脂環式炭化水素基としては、上記したように複数個の環構造を有するかもしれないが、好ましくは、単環であるシクロヘキシル基等では十分なドライエッチング耐性を得ることができない。また、これらの化合物のうちで、従来のノボラック系レジストと同等かもしれないが、それ以上のドライエッチング耐性を得るには、アダマンタン等の縮合環が、特に好ましい。

【0030】本発明による化学増幅型レジストにおいて、それに含まれる酸感応性化合物は、好ましくは、重合体又は共重合体の形をとることができる。ここで用いられる酸感応性重合体又は共重合体は、多種多様なものの中から任意に選択して使用することができる。このような酸感応性重合体又は共重合体は、以下に列举するものに限定されるものではないけれども、好ましくは、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれた繰返し単位（構造単位）を単独もしくは組み合わせて有するものである。それというのも、これらの繰返し単位は、重合体又は共重合体の調製及びその塗布性の面で、その他の考えられる重合体又は共重合体よりも有利であるからである。

【0031】また、酸感応性共重合体は、必要に応じて、上記したような繰返し単位に組み合わせて、以下

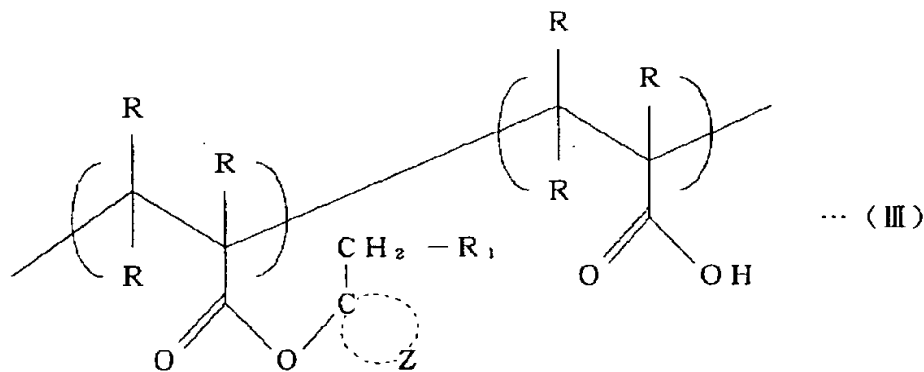
に列举するものに限定されるわけではないけれども、その他の繰返し単位、例えば、アクリロニトリル、オレフィン、ジエン又はこれらの誘導体を用いて調製してもよい。本発明の酸感応性重合体又は共重合体において、満足すべき密着性を得るためには、強い極性を有する繰返し単位を使用することが好ましい。特に、かかる重合体又は共重合体は、必須の構成要素であるところのアルカリ可溶性基を有することに加えて、自体アルカリ可溶性である繰返し単位を有していれば、アルカリ可溶性基に由来する少量のカルボン酸等の生成で現像可能となることが期待され、さらに好ましい。

【0032】本発明によれば、したがって、レジスト材料の1成分としての酸感応性化合物が、共重合体の形をとっており、そしてその繰返し単位が、上記した構造単位に加えて、アルカリ可溶性基を側鎖に有する繰返し単位及び（又は）前記酸発生剤から生じる酸により脱離可能な追加の保護されたアルカリ可溶性基を側鎖に有する繰返し単位を含むことを特徴とするレジスト材料が提供される。

【0033】かかるレジスト材料の共重合体は、好ましくは、次式（III）又は（IV）により表される構造単位を有することができる：

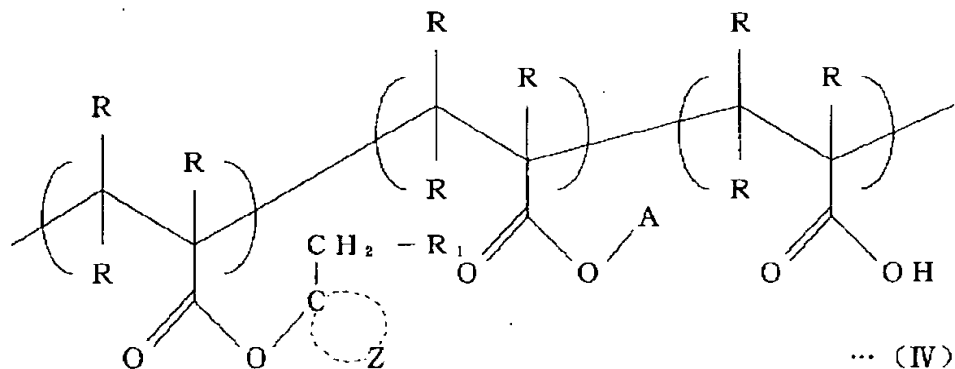
【0034】

【化10】



【0035】

\* \* 【化11】



【0036】上式において、Rは、同一もしくは異なっているいてもよく、水素、ハロゲン又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、Aは、酸により脱離可能な保護基を表し、そしてR<sub>1</sub>及びZは、それぞれ、前記定義に同じである。前式(III)の構造単位は、アダマンタンやノルボルナンなどの脂環式骨格を有して酸発生剤から生じる酸により脱離する保護基と、アルカリ可溶なカルボン酸基とを組み合わせ含ませた例である。レジストの構造中に酸性の基が存在するので、露光後の露光部のアルカリ現像液への溶け出しがスムーズになる。また、その酸性基の含有量をコントロールすれば、現在標準化されているアルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)でも現像可能である。この場合、カルボン酸を含むユニットのレジスト中の含有量は、50モル%未満あるいは5モル%以上であるのが望ましい。

【0037】また、前式(IV)の構造単位は、アダマンタンやノルボルナンなどの脂環式骨格を有して酸発生剤から生じる酸により脱離する保護基、同じく酸により脱離するけれども通常の前記保護基(但し、波長193nmのArFエキシマレーザを用いたリソグラフィを意図しているような場合には、保護基中に芳香族環が含まれないことが好ましい)、そしてアルカリ可溶なカルボン酸基を組み合わせ含ませた例である。このようなレジスト構造では、脱離が起こらない場合でも、レジストがアルカリに溶解可能であるので、露光後の露光部のアルカ

リ現像液への溶け出しがスムーズになるという効果がある。

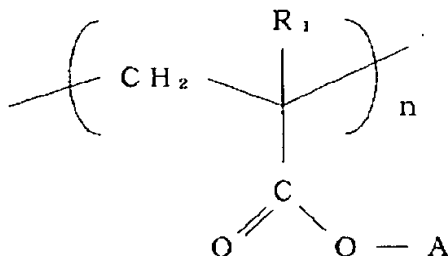
【0038】ところで、前記した次式(III)又は(IV)中の置換基Rは、メチル基、エチル基、それらのハロゲン化(塩素化、臭素化等)物などであることができる。また、酸により脱離可能な保護基Aは、通常の前記保護基、例えば、3級炭素基、例えばt-ブチル基、t-アミル基、あるいはβ-オキシケトン基、例えば3-オキシシクロヘキシル基、メバロニックラクトン基などを挙げることができる。また、Zにより完成される脂環式炭化水素基は、好ましくは、先に一般式で示したような、アダマンタン及びその誘導体、ノルボルナン及びその誘導体、パーヒドロアントラセン及びその誘導体、パーヒドロナフタレン及びその誘導体、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン及びその誘導体、ビシクロヘキサン及びその誘導体、スピロ[4,4]ノナン及びその誘導体、スピロ[4,5]デカン及びその誘導体などである。

【0039】特にアルカリ可溶性基がカルボン酸である場合を参照して本発明において有用である酸感性重合体又は共重合体をさらに具体的に説明すると、次の通りである。酸感性重合体は、好ましくは、次式(VII)により表されるメタ(アクリレート)重合体である。

【0040】

【化12】





... (VII)

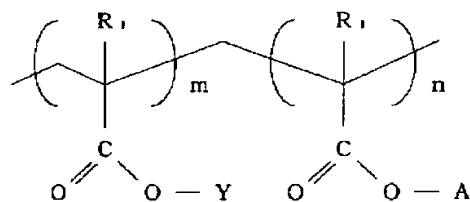
【0041】上式において、 $\text{R}_1$  は、プロトン（水素）、ハロゲン、置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基あるいはエチル基、メチロール基などを表し、 $\text{A}$ は、前式（I）の部分に相当し、例えば、保護基、好ましくはエステル結合位置が環構造の一部であり、かつエチル基より大きいアルキル基で置換された脂環式炭化水素基、好ましくはアダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル、トリシクロ〔5. 2. 1. 0〕デカ

\*カンなどを含む基を表し、そして  $n$  は任意の正の整数を表す。

【0042】また、酸感応性共重合体は、好ましくは、次式（VIII）及び（IX）により表されるメタ（アクリレート）共重合体である。なお、メタ（アクリレート）三成分共重合体もこれに準じて構成することができる。

【0043】

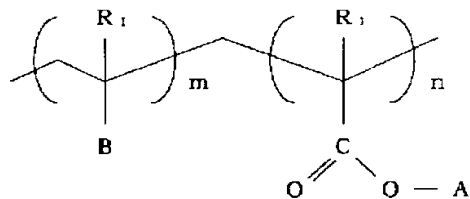
【化13】



... (VIII)

【0044】

※ ※【化14】



... (IX)

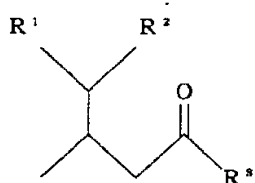
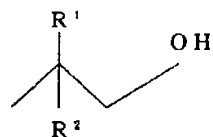
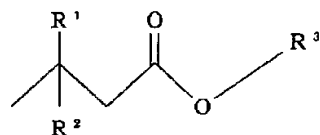
【0045】上式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{A}$ 及び  $n$  は、それぞれ、前記定義に同じであり、 $\text{Y}$  は、任意の置換基、好ましくは、例えば、アルキル基、例えば  $t$ -ブチル基など、エーテル基、例えばフェノキシ基など、脂環式基、例えばアダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル、

トリシクロ〔5. 2. 1. 0〕デカンなど、あるいは次式の基：

【0046】

【化15】

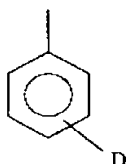
17



【0047】などを表し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ、水素、置換もしくは非置換のアルキル基又はアルキレン基、例えばメチル基、エチル基、メチレン基など、その他を表し、そしてBは、任意の置換基、好ましくは、例えば、カルボキシ基、あるいは次式の基：

【0048】

【化16】

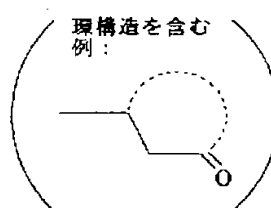
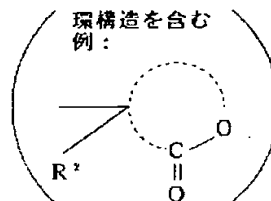


D:  $-OR^4$ ,  $-COOR^4$  又は  $-OCO-R^4$

【0049】などを表し、式中、置換基D中の $R^4$ は、水素又は置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基あるいはエチル基であり、そしてm及びnは、それぞれ、任意の正の整数を表す。前記した酸感応性重合体又は共重合体は、必要に応じて、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体、例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボン酸含有樹脂、その他を追加的に含有していてもよい。

【0050】さらにまた、本発明の実施に当たっては、上記したような酸感応性重合体又は共重合体に代えて、重合せしめられていない低分子の化合物（本願明細書では、特に、「非重合化合物」と呼ぶ）を同一の目的に使用することができる。ここで用いられる非重合化合物は、前記した通り、保護されたアルカリ可溶性基が酸により脱離してアルカリ可溶性となる酸感応性化合物であり、その分子中に前式（I）で表される部分を含有する保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ記載の挙動を呈する限りにおいて特に限定されるものではない。一般的には、かかる非重合化合物は、脂環式の環骨格、ベンゼン環等の芳香族環の環骨格、アルキル骨格等を有してい

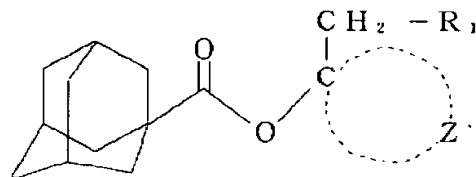
18



て、それらの骨格の一部が前式（I）で表される部分を含有する基で置換されているものである。好ましい非重合化合物の例を一般式で示すと、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、次のような化合物を包含する。なお、下式において、 $R_1$  及びZは、それぞれ、前記した定義に同じである。

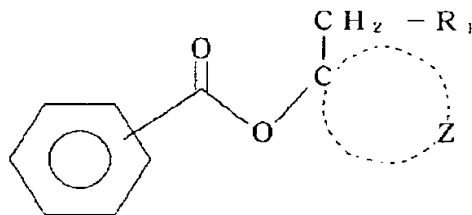
【0051】

【化17】



【0052】

【化18】



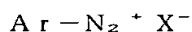
【0053】また、これらの非重合化合物は、必要に応じて、前式（I）で表される部分を含有する基に加えて、その他の、その保護基が酸により脱離してカルボン酸等を生じるユニット、例えば、*t*-ブチルエステル、*t*-アミルエステル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルエステル等の3級炭素エステル、テトラヒドロピラニルエステル等のアセタールからなるエステル、3-オキシシクロヘキシルエステル等の $\beta$ -オキシケトンからなるエステル、その他を有していてもよい。

【0054】これらの非重合化合物は、それらの単独で

は所期のレジスト特性を奏することができないので、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体を併用することが必要である。ここで使用することのできるアルカリ可溶性の重合体又は共重合体は、以下に記載するものに限定されるわけではないけれども、例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボン酸含有樹脂、その他を包含する。なお、非重合化合物とアルカリ可溶性重合体又は共重合体の混合比は、使用する化合物等の特性、所望とするレジスト特性、その他のファクターに応じて広い範囲で変更することができる。

【0055】また、本発明の化学増幅型レジストにおいて上記したような酸感応性重合体又は共重合体あるいは非重合化合物と組み合わせて用いられる酸発生剤は、レジストの化学において一般的に用いられている酸発生剤、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、レーザー光などの放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質であることができる。本発明の実施において適当な酸発生剤は、以下に列挙するものに限定されないけれども、次のようなものを包含する。

(1) 次式により表されるジアゾニウム塩：



(上式において、Arは、置換もしくは非置換の芳香族基、例えばフェニル基など、又は脂環式基を表し、そしてXは、ハロゲン、例えばCl、Br、IあるいはF、BF<sub>4</sub>、BF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、ClO<sub>4</sub>又は有機スルホン酸アニオンなどを表す)。

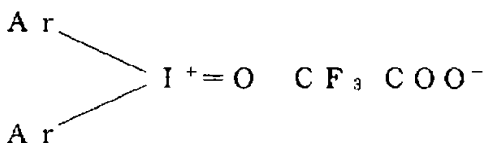
(2) 次式により表されるヨードニウム塩：

【0056】

【化19】



又は

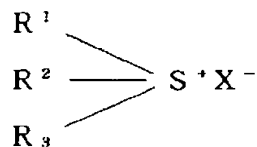


【0057】(上式において、Ar及びXは、前記定義に同じである)。

(3) 次式により表されるスルホニウム塩：

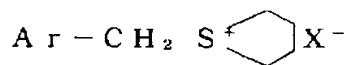
【0058】

【化20】



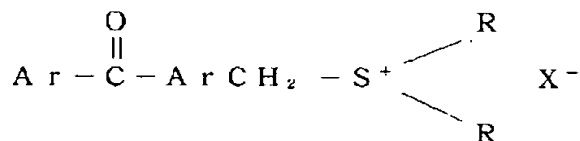
【0059】

【化21】



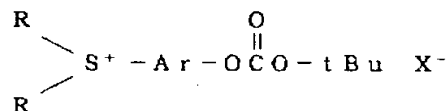
【0060】

【化22】



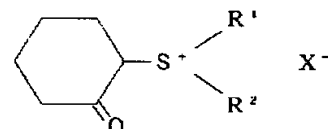
【0061】

【化23】



【0062】

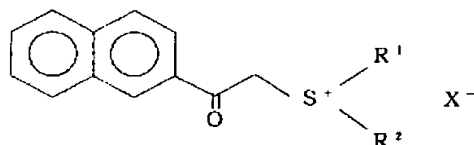
【化24】



30

【0063】

【化25】



【0064】(上式において、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、Ar及びXは、それぞれ、前記定義に同じであり、例えば、Rはメチル基などであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はフェニル基などであり、そしてtBuは、t-ブチル基である)。

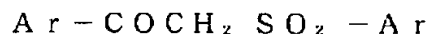
(4) 次式により表されるスルホン酸エステル：

【0065】

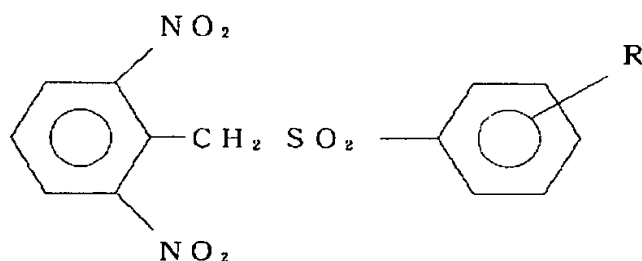
【化26】

40

21



又は

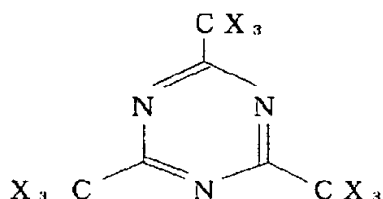


【0066】（上式において、Ar及びRは、前記定義に同じである）。

（5）次式により表されるオキサゾール誘導体：

【0067】

【化27】

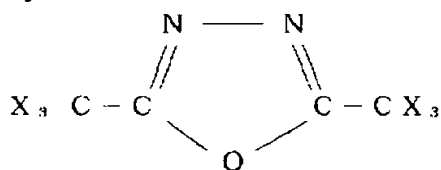


【0068】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、 $-\text{CX}_3$ 基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）。

（6）次式により表されるs-トリアジン誘導体：

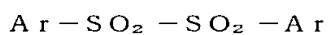
【0069】

【化28】



【0070】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、 $-\text{CX}_3$ 基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）。

（7）次式により表されるジスルホン誘導体：



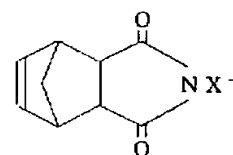
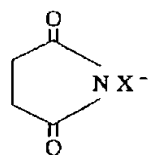
（上式において、Arは前記定義に同じである）。

（8）次式により表されるイミド化合物：

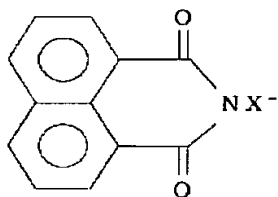
【0071】

【化29】

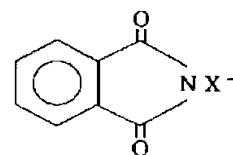
22



20



又は



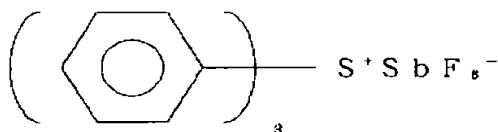
【0072】（上式において、Xは前記定義に同じである）。

（9）その他、例えばオキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなど。これらの酸発生剤は、さらに具体的にいくつかの例を示すと、次のような化合物である。トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート：

30

【0073】

【化30】

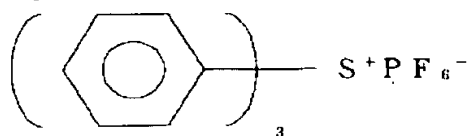


【0074】トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート：

40

【0075】

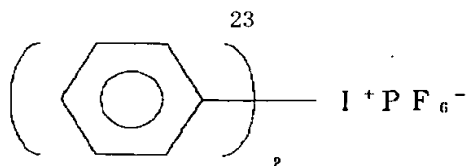
【化31】



【0076】ジフェニルアイオードヘキサフルオロホスフェート：

【0077】

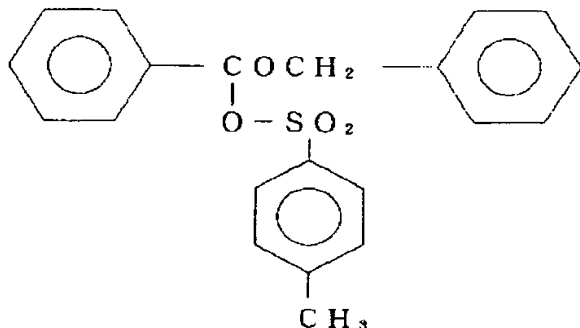
50 【化32】



【0078】ベンゾイントシレート：

【0079】

【化33】

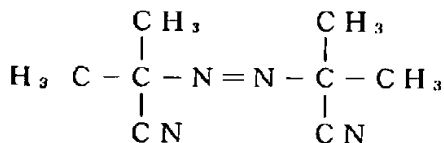


【0080】本発明を実施するに当って、上記したような酸感性化合物と酸発生剤とから化学増幅型レジストを調製する。かかるレジストの調製は、レジストの化学において一般的に行われている技法を使用して、レジスト溶液の形で調製することができる。例えば、レジストを構成する酸感性化合物が上記したような重合体又は共重合体である場合、その重合体又は共重合体を形成するための選ばれた単量体を適当な重合開始剤の存在において重合せしめ、次いで、得られた重合体又は共重合体の溶液に酸発生剤を添加してレジスト溶液とすることができる。ここで、使用する重合条件及び重合開始剤は、常用されている広い範囲のものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、適当な重合開始剤の一例として、次のようなものを挙げることができる。

AI BN (アゾイソブチロニトリル)：

【0081】

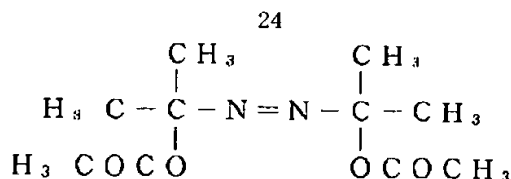
【化34】



【0082】MAIB (ジメチル-2, 2-アゾイソブチレート)：

【0083】

【化35】



【0084】化学増幅型レジストの調製において、酸感性化合物に添加する酸発生剤の量は、広い範囲にわたって変更することができ、一般には約1～30重量%の範囲、好ましくは約1～15重量%の範囲である。また、そのようなレジストの溶液の調製に用いる溶媒は、レジストの種類、塗布条件、その他のファクタに応じていろいろに変更し得るというものの、好ましくは、例えばシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、乳酸エチルなどの有機溶媒である。

【0085】本発明によるレジストパターン形成方法は、任意のいろいろな工程を経て実施することができるというものの、好ましくは、次のようにして実施することができる。最初に、上記のようにして調製した化学増幅型レジストの溶液を被処理基板上に塗布する。ここで使用する被処理基板は、半導体装置及びその他の装置において通常用いられているいかなる基板であってもよく、具体的には、シリコン基板等の半導体基板、基板上に形成された各種の層膜、例えば酸化膜、ポリシリコン層、窒化膜、アルミニウム配線などをあげることができる。これらの基板は、すでに回路が作りこまれていても、あるいは作りこまれていなくてもよい。これらの基板は、場合によっては、レジストとの密着性を向上させるために、例えばヘキサメチルジシラザン (HMDS) などのような密着促進剤で前処理しておくことが好ましい。

【0086】レジスト溶液の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどのような常用の塗布装置を使用して行うことができる。形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の用途などのファクタに応じて広く変更し得るというものの、通常約0.3～2.0 μmの範囲である。次いで、好ましくは、放射線を選択的に露光する前に、上記工程で形成されたレジスト膜を約60～150℃、好ましくは約60～100℃の温度で約60～180秒間にわたってプリバークする。このプリバークには、例えばホットプレートのような加熱手段を用いることができる。

【0087】また、もしもレジスト膜の上にさらにトップコート膜 (保護膜) を施すような場合には、例えば、オレフィン樹脂の溶液をスピンコート法によりレジスト膜上に塗布し、100℃前後の温度でベーキングを行うことによって、トップコート膜とすることができる。レジスト膜の形成及びプリバーク後、そのレジスト膜を常用の露光装置で放射線に選択露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線 (遠紫外線・真空紫外線) 露光装置、

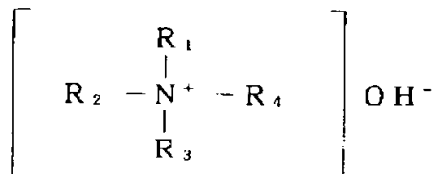
X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステッパ、その他である。露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。この選択露光の結果、レジスト膜に含まれる酸発生剤から酸が発生せしめられる。

【0088】次いで、露光後のレジスト膜を露光後ベーク（PEB）することによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～150℃、好ましくは約100～150℃である。なお、トップコート膜を併用している場合には、この露光後ベークの後であって現像の前、例えば有機溶剤によってそれを剥離除去する。

【0089】露光後ベークを完了した後、露光後のレジスト膜を常法に従って液体现像する。ここで使用する現像液は、この技術分野で一般的に用いられている現像液のなかから、適当なものを任意に選択することができる。とりわけ好ましい現像液は、現像剤としての、次式のアンモニウム化合物：

【0090】

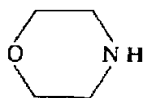
【化36】



【0091】（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ、同一もしくは異なっているもよく、1～6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基を表す）、次式のモルフォリン化合物：

【0092】

【化37】



【0093】又はその混合物の水溶液又はアルコール溶液を含む現像液である。現像剤としてのアンモニウム化合物の好ましい例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムハイドロキシド（TEAH）、テトラプロピルアンモニウムハイドロキシド（TPAH）、テトラブチルアンモニウムハイドロキシド（TBAH）、などを包含する。

【0094】これらの現像剤を水に溶解するかもしくは、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアル

コール等のアルコールに溶解して現像液となす。溶解する現像剤の濃度は、広く変更することができるけれども、一般的に約0.1～15重量%の範囲、好ましくは約0.1～10重量%の範囲である。現像時間は、これも特に限定されるわけではないけれども、一般的に約1～5分間の範囲、好ましくは約1～3分間の範囲である。現像の結果、レジスト膜の露光域が溶解除去せしめられて、所望とするレジストパターンを得ることができる。最後に、得られたレジストパターンも常法に従って純水でリンスし、そして乾燥する。

【0095】以上の説明及び下記の実施例から理解されるように、本発明では、化学増幅型レジスト材料として、その構造中に前式（I）により表される、脂環式基を有しかつその環骨格が他原子を1個以上経由してエステル結合している脱保護基を具えた化合物を用いることにより、脂環式炭化水素基に起因する剛直性を低減し、安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0096】本発明において用いられる脱保護基は、脂環式ユニットと脱保護ユニットとからなる化学増幅型レジストにおいて特に著しい効果を奏することが判明しているけれども、他のレジストの場合においても満足し得る効果を奏することができる。なお、特に顕著な効果を奏するレジストとしては、前記したように、アダマンタン及びその誘導体、ノルボルナン及びその誘導体、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン及びその誘導体などの脂環式基を含む樹脂を挙げることができる。

【0097】

【実施例】次いで、本発明をそのいくつかの実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明が限定されるものではないことを理解されたい。

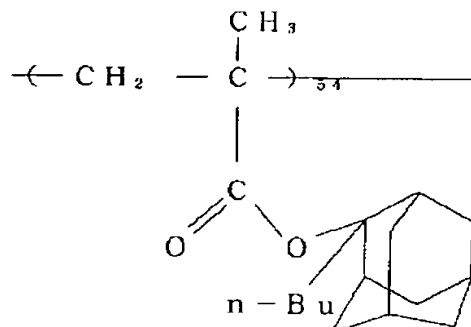
#### 例1

2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレートとメバロニックラクトンメタクリレートを1：1の割合で重合容器に仕込み、3モル/Lの1，4-ジオキサン溶液とした。この1，4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN（アゾイソブチロニトリル）を15モル%の量で添加し、80℃で約9時間にわたって反応させた。反応の完了後、メタノールを沈殿剤として精製を行った。この結果、次式により表される2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体が得られた。

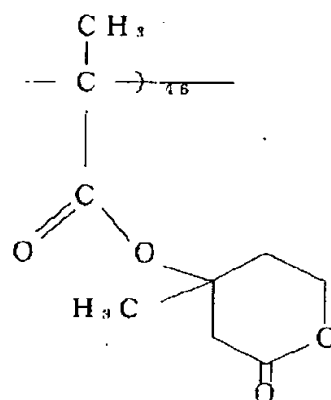
【0098】

【化38】

27



28



【0099】得られた共重合体は、組成比 (m : n) が 54 : 46、重量平均分子量 (Mw) が 7540、そして分散度 (Mw/Mn) が 1.8 であった。

## 例2

前記例1において調製した2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体に酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0100】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置 (ニコン社製、NA=0.55) で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレ\*30

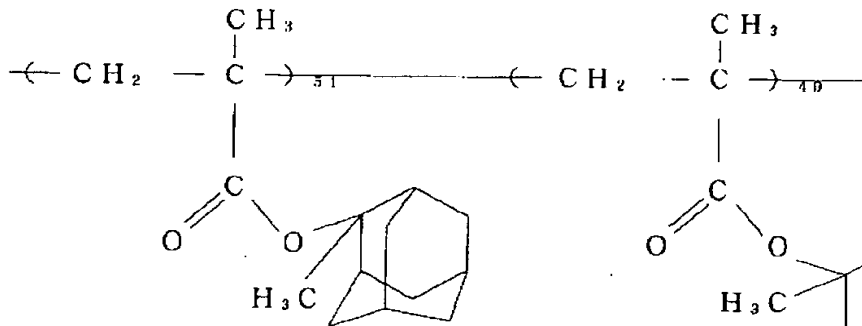
\*ート上で60秒間ポストベーク (PEB) した。その後、レジスト膜を0.27Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキッド (TMAH) 水溶液からなる現像液、東京応化製のNMD-3、で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は3mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.17μmのL&S (ライン・アンド・スペース) パターンが解像できた。

## 例3 (比較例)

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のため、レジストとして、アダマンチル環の2-位置に結合したブチル基を有する共重合体に代えて、同位置にメチル基を有する共重合体 (次式により表される2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体) を使用した。

【0101】

【化39】



【0102】前記例1に記載の手法に従って調製したものであり、組成比 (m : n) が 51 : 49、重量平均分子量 (Mw) が 8900 である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃

のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0103】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置 (ニコン社製、NA=0.55) で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パタ

ーンに相当するレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値  $E_{th}$  は  $8 \text{ mJ/cm}^2$  であったが、解像力に乏しく、 $0.20 \mu\text{m}$  の L & S (ライン・アンド・スペース) パターンが倒れて解像できなかった。

#### 例4

本例では、前記例2及び例3(比較例)において、置換基の僅かな相違(ブチル体とメチル体)にもかかわらず、得られるレジストパターンに顕著な相違が現れたので、これについて考察した。

【0104】酸発生剤  $\text{TPSSO}_3\text{CF}_3$  の添加量を5重量%に増量した違いを除いて前記例2及び例3に記載の手法を繰り返し、膜厚  $0.4 \mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。得られたレジスト膜を  $\text{ArF}$  エキシマレーザ露光装置(ニコン社製、 $\text{NA}=0.55$ )で波長  $193 \text{ nm}$  の  $\text{ArF}$  レーザ光のパターンに選択露光した。露光エネルギーは、レジスト膜の露光量依存性を評価するため、図1に示すようにいろいろに変更した。露光の完了後、レジスト膜を  $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製の  $\text{NMD-3}$  で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当するレジストパターンが得られた。

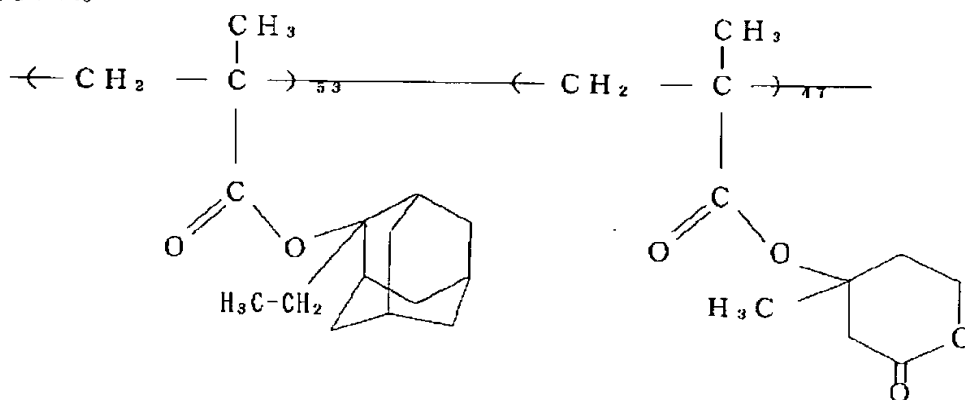
10 \* 【0105】得られたレジストパターンのそれぞれをカルボン酸生成の露光量依存性を評価するために赤外スペクトル分析に供したところ、図1にプロットしたような赤外吸収スペクトル図が得られた。図示されるように、露光量が増加するにつれて  $-\text{COOH}$  のピークも増大し、露光量がある程度まで増加したところで飽和状態となっている。しかし、ピークの立ち上がりは、ブチル体(例2、本発明例)のほうがメチル体(例3、比較例)に比較して急峻である。このような結果から考察する

#### 例5

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、前記例1に記載の手法に従って調製したものであって、次式により表され、組成比( $m:n$ )が  $53:47$ 、重量平均分子量( $M_w$ )が  $9200$ 、そして分散度( $M_w/M_n$ )が  $2.0$  である2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体を使用した。

【0106】

【化40】



【0107】2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体に酸発生剤  $\text{TPSSO}_3\text{CF}_3$  を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液を  $\text{HMDS}$  で前処理したシリコン基板上にスピンコートし、 $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚  $0.4 \mu\text{m}$  のレジスト膜が得られた。

【0108】次いで、得られたレジスト膜を  $\text{ArF}$  エキシマレーザ露光装置(ニコン社製、 $\text{NA}=0.55$ )で波長  $193 \text{ nm}$  の  $\text{ArF}$  レーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を  $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製の  $\text{NMD-3}$  で60秒間現像し、さらに

純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値  $E_{th}$  は  $4 \text{ mJ/cm}^2$  であり、 $0.18 \mu\text{m}$  の L & S (ライン・アンド・スペース) パターンが解像できた。

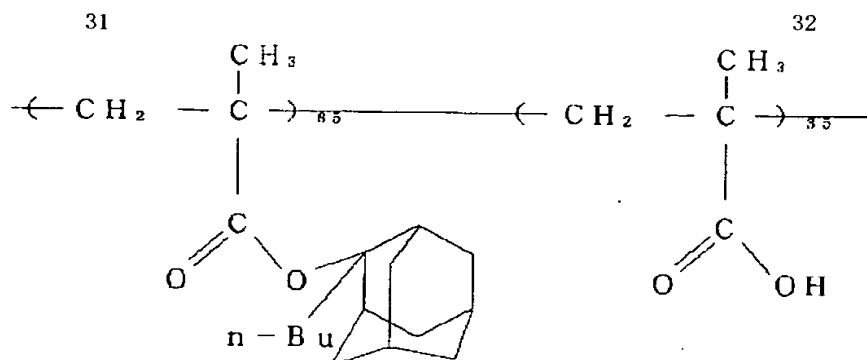
#### 例6

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、前記例1に記載の手法に従って調製したものであって、次式により表され、組成比( $m:n$ )が  $65:35$ 、重量平均分子量( $M_w$ )が  $3900$ 、そして分散度( $M_w/M_n$ )が  $2.5$  である2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体を使用した。

【0109】

【化41】





【0110】2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0111】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置（ニコン社製、NA=0.55）で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を130℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3の20倍希釈液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用い\*

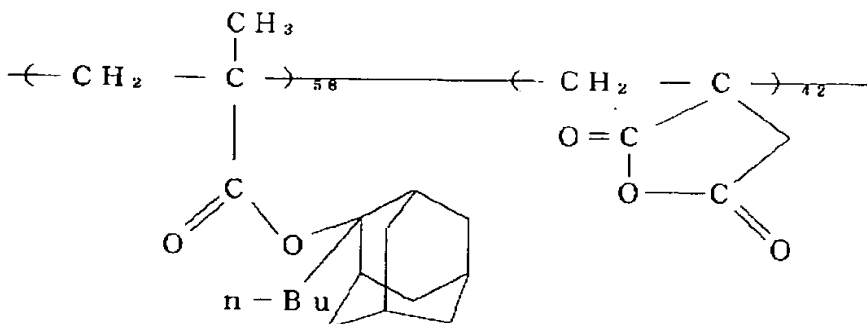
\*たレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は2mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.17μmのL&S（ライン・アンド・スペース）パターンが解像できた。

#### 例7

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、前記例1に記載の手法に従って調製したものであって、次式により表され、組成比（m:n）が58:42、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が6500、そして分散度（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が1.8である2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-無水イタコン酸共重合体を使用した。

【0112】

【化42】



【0113】2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-無水イタコン酸共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0114】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置（ニコン社製、NA=0.55）で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3で60秒間現像し、さらに

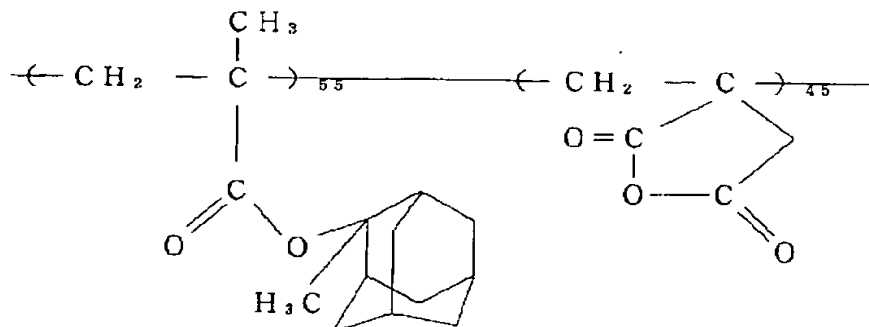
純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は5mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.20μmのL&S（ライン・アンド・スペース）パターンが解像できた。

#### 例8（比較例）

前記例7に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のため、レジストとして、アダマンチル環の2-位置に結合したブチル基を有する共重合体に代えて、同位置にメチル基を有する共重合体（次式により表される2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-無水イタコン酸共重合体）を使用した。

【0115】

【化43】



【0116】前記例1に記載の手法に従って調製したものであり、組成比(m:n)が55:45、重量平均分子量(Mw)が8500、そして分散度(Mw/Mn)が1.9である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-無水イタコン酸共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0117】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置(ニコン社製、NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3で60秒間現像したところ、シリコン基板上のレジスト膜が現像液によって溶解除去されてしまい、レジストパターンを形成するに至らなかった。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>\*30

\*は15mJ/cm<sup>2</sup>であり、かなりの低感度であった。

#### 例9

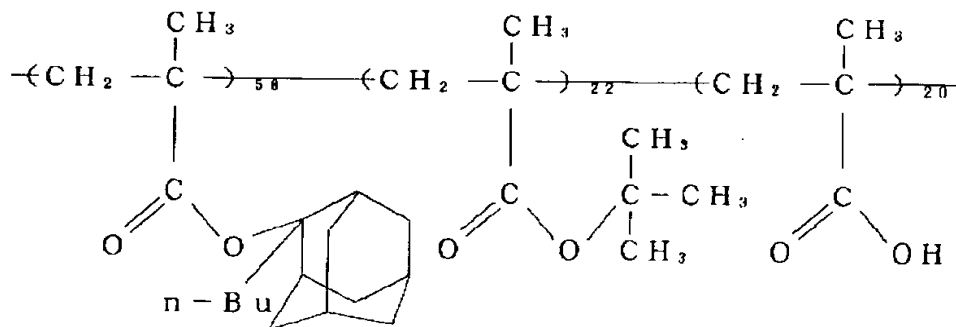
前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、現像液として、東京応化製のNMD-3に代えて、0.27Nのテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)水溶液からなる現像液を使用した。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は5mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.16μmのL&S(ライン・アンド・スペース)パターンが解像できた。

#### 例10

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、前記例1に記載の手法に従って調製したものであって、次式により表され、組成比(1:m:n)が58:22:20、重量平均分子量(Mw)が12000、そして分散度(Mw/Mn)が2.6である2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メタクリル酸三元共重合体を使用した。

【0118】

【化44】



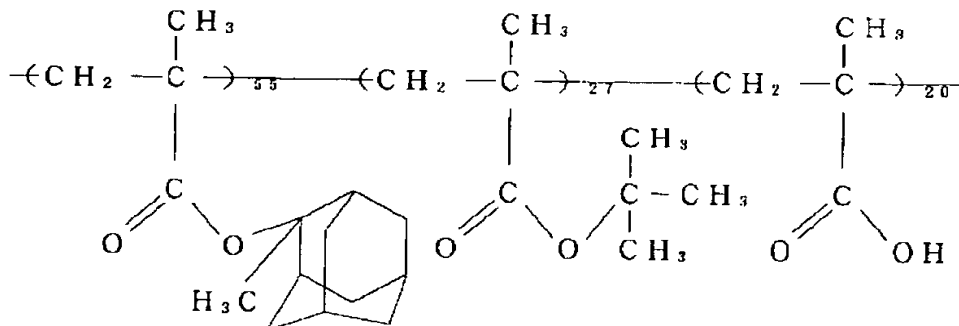
【0119】2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-t-ブチルメタクリレート-メタクリル酸三元共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0120】次いで、得られたレジスト膜をArFエキ

シマレーザ露光装置(ニコン社製、NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3の10倍希釈液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は3mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.18μmのL&S(ライン・アンド・スペース)パターンが解像できた。

## 例11 (比較例)

前記例10に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のため、レジストとして、アダマンチル環の2-位置に結合したブチル基を有する共重合体に代えて、同位置にメチル基を有する共重合体(次式により表され



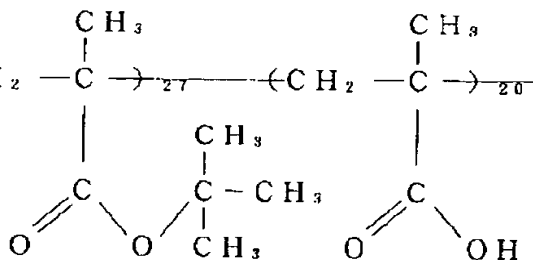
【0122】前記例1に記載の手法に従って調製したものであり、組成比(1:m:n)が55:27:20、重量平均分子量(Mw)が16000、そして分散度(Mw/Mn)が1.6である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-t-ブチルメタクリレート-メタクリル酸三元共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0123】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置(ニコン社製、NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3の10倍希釈液で60秒間現像した。露光に用いたレーザ光パターンに相当するレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は4mJ/cm<sup>2</sup>であったが、解像力に乏

る2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-t-ブチルメタクリレート-メタクリル酸三元共重合体)を使用した。

【0121】

【化45】



しく、0.19μm以下のL&S(ライン・アンド・スペース)パターンではパターンの倒れや折れが目立った。

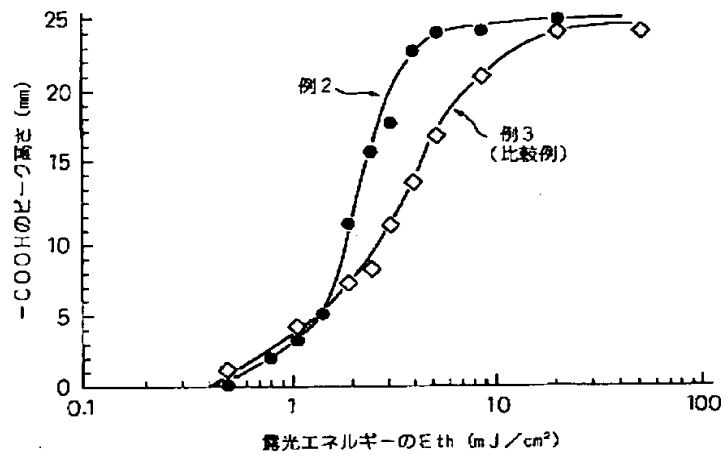
【0124】

【発明の効果】本発明によれば、前式(I)により表される部分を有する化学増幅型レジストを使用することにより、ArFリソグラフィに要求される高感度(5mJ/cm<sup>2</sup>以下)と安定したパターンニング特性を得ることができる。本発明によれば、その他の効果も得ることができる。例えば、かかるレジストと組み合わせて特定のアンモニウム化合物又はモルフォリン化合物の水溶液又はアルコール溶液を現像液として使用することにより、レジスト樹脂とのなじみやすさ、溶解度をコントロールして、現像時に発生するストレスを緩和することにより、レジストパターンの剥離やクラックの発生を低減することができる。さらに、露光マージンが広くなり、安定した微細レジストパターンを形成することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化学増幅型レジストの露光量依存性を示した赤外吸収スペクトル図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R